

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003628

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-061713  
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 5 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 1 7 1 3

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 6 1 7 1 3  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 宇部興産株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	MIP043TK1
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01B 03/12
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5      宇部興産株式会社      宇部研究所内
【氏名】	河野    孝史
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5      宇部興産株式会社      宇部研究所内
【氏名】	山永    正孝
【発明者】	
【住所又は居所】	山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5      宇部興産株式会社      宇部研究所内
【氏名】	福田    晃一
【特許出願人】	
【識別番号】	0000000206
【氏名又は名称】	宇部興産株式会社
【代表者】	常見    和正
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	012254
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲    1
【物件名】	明細書    1
【物件名】	図面    1
【物件名】	要約書    1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

Ti 元素を含有する誘電体粒子からなる粉末に ZnO を混合し、焼成して、前記 Ti 元素を含有する誘電体粒子の表面に Ti と Zn とを含有する酸化物を形成する工程と、前記誘電体粒子の表面に Ti と Zn を含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末と、ガラスとを混合し、880～1000℃で焼成する工程とを有することを特徴とする低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項 2】

前記 Ti 元素を含有する誘電体が、BaO—TiO<sub>2</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系誘電体、BaTiO<sub>3</sub>、または SrTiO<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項 1 記載の低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項 3】

前記 Ti 元素を含有する誘電体が、BaO を 10～16 モル%、TiO<sub>2</sub> を 67～72 モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 16～18 モル% 含有する主成分と、該主成分 100 重量部に対し、副成分として Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 7～10 重量部、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.3～1.0 重量部含有している仮焼済みの BaO—TiO<sub>2</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の高誘電率材料であることを特徴とする請求項 1 記載の低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項 4】

前記 Ti と Zn とを含有する酸化物が、ZnTiO<sub>3</sub> および／または Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>であることを特徴とする請求項 1 記載の低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項 5】

前記ガラスが、ZnO を 45～70 重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5～13 重量%、SiO<sub>2</sub> を 7～40 重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 8～20 重量% 含有することを特徴とする請求項 1 記載の低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項 6】

前記誘電体粒子の表面に Ti と Zn を含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末 100 重量部に対する前記ガラスの混合量が 2.5～20 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の低温焼結誘電体磁器の製造方法。

【請求項 7】

Ti 元素を含有する誘電体粒子の表面に ZnTiO<sub>3</sub> および／または Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> を形成した誘電体粒子。

【請求項 8】

Ti 元素を含有する誘電体粒子の表面に ZnTiO<sub>3</sub> および／または Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> を形成した誘電体粒子間にガラスを有する低温焼結誘電体磁器。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低温焼結誘電体磁器の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、主にマイクロ波帯において積層構造の共振器等に使用する低温焼結誘電体磁器の製造方法及びこの方法で得られた低温焼結誘電体磁器に関するものである。更に詳しく述べると、ガラスを含有させても低温では容易に焼成しないTiを含有する誘電体材料を1000℃以下の温度で焼成できるようにする低温焼結誘電体磁器の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、マイクロ波回路の集積化に伴い、小型でかつ誘電損失( $\tan \delta$ )が小さく誘電特性が安定した誘電体共振器が求められている。誘電体共振器を用いて誘電体フィルタを形成する場合、誘電体材料に要求される特性は、1) 温度変化に対する特性の変動を極力小さくするため誘電体の共振周波数の温度係数 $\tau_f$ の絶対値が小さいこと、2) 誘電体フィルタに要求される挿入損失を極力小さくするため誘電体のQ値が高いこと、である。さらに携帯電話等で使用されるマイクロ波付近では誘電体の比誘電率 $\epsilon_r$ により共振器の長さが制約を受けるために、素子の小型化には比誘電率 $\epsilon_r$ が高いことが要求される。ここで、誘電体共振器の長さは使用電磁波の波長が基準となる。比誘電率 $\epsilon_r$ の誘電体中を伝播する電磁波の波長 $\lambda$ は、真空中の伝播波長を $\lambda_0$ とすると $\lambda = \lambda_0 / (\epsilon_r)^{1/2}$ となる。したがって素子は使用される誘電体材料の誘電率が大きいほど小型化できる。

【0003】

一方、誘電体共振器部品の多くは、内部に層状に電極導体を構成した積層チップ部品として構成されている。これら積層チップ部品の内部導体としてはAu、Pt、Pd等の貴金属が用いられてきたが、コストダウンの観点よりこれら導体材料より比較的安価なAgもしくはCu、またはAgもしくはCuを主成分とする合金にかわりつつある。特にAgまたはAgを主成分とする合金はその直流抵抗が低いことから、誘電体共振器のQ特性を向上させることができる等の利点がありその要求が高まっている。しかしAgまたはAgを主成分とする合金は融点が960℃程度と低く、これより低い温度で安定に焼結できる誘電体材料が必要となる。

【0004】

上記のような誘電特性を満足するような誘電体材料は、低温焼成させるために、適当なガラス成分を混合して焼成している。例えば、高誘電率の材料として、BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスとガラスの複合材料からなるガラスセラミックス(特許文献1、特許文献2)の発明が知られている。

【0005】

【特許文献1】 特開平8-239263号公報。

【0006】

【特許文献2】 特開平10-330161号公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックス材料は低温焼結が難しく、特許文献1に示されたガラスセラミックス材料は、平均粒子径0.1μm以下まで微粉砕することが必要であり、粉砕工程に長時間を要する。またそれでも焼成しにくいため、グリーンシートの積層体を焼成する際に複雑な焼成パターンを要する問題点があった。

【0008】

また特許文献2では、低温焼結させるために、ガラスとともにCuO、ZnO、SnO等を添加することで、平均粒子径を0.3μmまで大きくすることが可能となっているが、やはり低温焼結が難しく、粉砕工程に長時間を要し、さらにグリーンシートの積層体を

焼成する際に複雑な焼成パターンを要する問題点がある。

#### 【０００９】

同じように、 $\text{BaTiO}_3$  や、 $\text{SrTiO}_3$  などの材料も高誘電率でありながら、焼結が難しい材料である。このような材料は、単にガラスと混合して焼成しても低温では焼結が難しい材料である。

#### 【００１０】

本発明は、上記のような問題を鑑みてなされたものであり、焼結の難しい  $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体材料であっても、容易に  $1000^\circ\text{C}$  以下の低温で焼結させることのできる低温用誘電体磁器の製造方法を提供することを目的とする。本発明により、従来誘電率が高く材料として優れていながら低温焼成が不可能であった材料を活用することができるようになる。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【００１１】

本発明は、 $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体粒子からなる粉末に  $\text{ZnO}$  を混合し、焼成して、前記  $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体粒子の表面に  $\text{Ti}$  と  $\text{Zn}$  とを含有する酸化物を形成する工程と、前記誘電体粒子の表面に  $\text{Ti}$  と  $\text{Zn}$  を含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末と、ガラスとを混合し、 $880\sim 1000^\circ\text{C}$  で焼成する工程を有することを特徴とする低温焼結誘電体磁器の製造方法に関する。

#### 【００１２】

また、本発明は、前記  $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体が、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$  系誘電体、 $\text{BaTiO}_3$ 、または  $\text{SrTiO}_3$  である低温焼結誘電体磁器の製造方法に関する。

#### 【００１３】

さらに、本発明の製造方法の一実施形態は、前記  $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体が、 $\text{BaO}$  を  $10\sim 16$  モル％、 $\text{TiO}_2$  を  $67\sim 72$  モル％、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を  $16\sim 18$  モル％含有する主成分と、該主成分  $100$  重量部に対し、副成分として  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を  $7\sim 10$  重量部、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を  $0.3\sim 1.0$  重量部含有している仮焼済みの  $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Nd}_2\text{O}_3$  系の高誘電率材料であることを特徴とする。

#### 【００１４】

また、本発明は、前記  $\text{Ti}$  と  $\text{Zn}$  とを含有する酸化物が、 $\text{ZnTiO}_3$  および／または  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  である低温焼結誘電体磁器の製造方法に関する。

#### 【００１５】

本発明の一実施形態は、前記ガラスが、 $\text{ZnO}$  が  $45\sim 70$  重量％、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が  $5\sim 13$  重量％、 $\text{SiO}_2$  が  $7\sim 40$  重量％、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $8\sim 20$  重量％であることを特徴とする。さらに、前記誘電体粒子の表面に  $\text{Ti}$  と  $\text{Zn}$  を含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末  $100$  重量部に対する前記ガラスの混合量が  $2.5\sim 20$  重量部であることを特徴とする。

#### 【００１６】

また、本発明は、 $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体粒子の表面に  $\text{ZnTiO}_3$  および／または  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  を形成した誘電体粒子に関する。

#### 【００１７】

また、本発明は、 $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体粒子の表面に  $\text{ZnTiO}_3$  および／または  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  を形成した誘電体粒子間にガラスを有する低温焼結誘電体磁器に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【００１８】

本発明は、 $\text{Ti}$  元素を含有する誘電体粒子の表面に  $\text{Ti}$  と  $\text{Zn}$  を含有する酸化物を形成する工程と、この誘電体粒子とガラスを混合し、 $880\sim 1000^\circ\text{C}$  で焼成する工程を有することにより、従来優れた誘電体特性を有する誘電体材料でありながら低温焼成が出来なかった材料を有効に使用して、特性の劣化を抑え  $1000^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成することができる。このため、本発明の製造方法を用いることにより、従来困難であった  $\text{Ag}$  もし

くはCu、またはAgもしくはCuを主成分とする合金の融点以下での焼成が可能となり、電子部品を構成する場合これら金属を内装化、多層化するための内部導体として使用することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0019】

以下、本発明の低温焼結誘電体磁器の製造方法について具体的に説明する。

##### 【0020】

本発明の低温焼結誘電体磁器の製造方法は、Ti元素を含有する誘電体粒子からなる粉末にZnOを混合し、焼成して、前記Ti元素を含有する誘電体粒子の表面にTiとZnとを含有する酸化物を形成する工程と、前記誘電体粒子の表面にTiとZnを含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末と、ガラスとを混合し、880～1000℃で焼成する工程とを有する。低温焼結化のため、本発明では、ベースとなるTi元素を含有する誘電体粒子からなる粉末に対して、ZnO系複合酸化物の表面形成とZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス材料の添加という手法を採用している。

##### 【0021】

Ti元素を含有する誘電体粒子からなる粉末としては、BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系材料や、BaTiO<sub>3</sub>や、SrTiO<sub>3</sub>などの材料が挙げられる。例えば、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料は、それ自身が高誘電率を呈する誘電特性をもつ。しかし、それ単独で良好な特性を発現させるためには1300℃程度以上の高温での通常焼成を行わなければならない。内部電極材として、例えばCuあるいはAgを用いると1000℃程度の焼成温度に耐えられる。因に、Cuの融点は1083℃、Auの融点は1063℃である。なおAgの融点は960℃であるが、誘電体材料の内部にAgを埋没して焼成した場合、1000℃で焼成しても内部のAg電極パターンは崩れないことが分かっている。したがって1000℃以下で焼結できれば、内部電極材を含んだ誘電体形成物を焼成して、誘電体部品を製造できることになる。

##### 【0022】

BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料としては、BaOが10～16モル%、TiO<sub>2</sub>が67～72モル%、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が16～18モル%の組成を有する主成分と、該主成分100重量部に対し、副成分としてBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を7～10重量部、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.3～1.0重量部含有している仮焼済みのBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の高誘電率材料であることが好ましい。この組成のBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料は、次のように材料自体の最良の特性を発現させることができる。例えば、主成分であるBaOは、10モル%未満では比誘電率が小さくなり、16モル%を超えると温度係数が大きくなる傾向にある。TiO<sub>2</sub>は67モル%未満では焼結性が悪くなり、72モル%を超えると温度係数が大きくなる傾向にある。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、16モル%未満では温度係数が悪く、18モル%を超えると比誘電率は小さくなる。また副成分であるBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、主成分100重量部に対し7重量部未満では温度係数の改善効果が小さく、10重量部を超えると焼結性が悪くなる傾向にある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、0.3重量部未満ではQ及び温度係数の改善効果が少なく、1.0重量部を超えると比誘電率が小さくQが減少する傾向にある。

##### 【0023】

本発明の低温焼結誘電体磁器の製造方法では、Ti元素を含有する誘電体粒子からなる粉末にZnOを混合し、焼成する。これにより、前記誘電体粒子中のTiO成分が反応し、誘電体粒子の表面にTiとZnとを含有する酸化物を形成する。TiとZnとを含有する酸化物としては、ZnTiO<sub>3</sub>またはZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>あるいはこれらの混合成分を含有する。ZnTiO<sub>3</sub>またはZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>は、誘電率が高く、ガラスとのなじみがよい材料であり、ベースとなる誘電体粒子と後から添加するガラスとの接着材の役目を果たすと考えられる。

##### 【0024】

TiとZnとを含有する酸化物の誘電体粒子表面への形成は、誘電率材料の低温焼結を

可能にするためのものであるが、種々の酸化物を検討した結果、TiとZnとを含有する酸化物の適量形成が焼結磁器の相対密度（実際の密度／理論密度）の向上に有効であることが分かった。BaO—TiO<sub>2</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の誘電体材料を使用した場合、ZnO添加量は、母材100重量部に対し、0.5～10重量部が好ましい。0.5重量部未満では相対密度が低下し、10重量%を超えると比誘電率が小さくなる傾向にある。このようにして作製した誘電体粒子のX線回折図は、例えば図1のように、母材の回折ピークとともに、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>にZnTiO<sub>3</sub>などの回折ピークが観測される。

#### 【0025】

次に、本発明では、上記のようにして得られた、誘電体粒子の表面にTiとZnを含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末と、ガラスとを混合し、880～1000℃で焼成する。

#### 【0026】

ガラス材料は、高誘電率材料を低温結晶化するためのものであるが、種々の組成系のガラスについて実験を行った結果、ZnO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のガラス材料の適量添加が焼結磁器の相対密度（実際の密度／理論密度）の向上に有効であることが分かった。

#### 【0027】

ガラス粒子は、焼成前のこれら原料粒子の平均粒子径は均一性を高め、高い無負荷Q値と安定した比誘電率 $\epsilon_r$ を得るために2.0μm未満、特に1.0μm以下であることが好ましい。なお、平均粒子径を過度に小さくすると取り扱いが困難になる場合があるので、0.5μm以上とするのが好ましい。

#### 【0028】

また、前記ガラスは、ZnOが45～70重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～13重量%、SiO<sub>2</sub>が7～40重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～20重量%であるガラスであることが好ましい。ZnOは、45重量%未満では相対密度が低下し、70重量%を超えると比誘電率が小さくなる傾向にある。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、5重量%未満ではQが低くなり、13重量%を超えると相対密度は低くなる。SiO<sub>2</sub>は、7重量%未満では温度係数の効果が少なく、40重量%を超えると相対密度が低くなる傾向にある。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、8重量%未満ではQが低くなり、20重量%を超えると比誘電率が小さくなる傾向にある。

#### 【0029】

前記誘電体粒子の表面にTiとZnを含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末100重量部に対する前記ガラスの混合量が2.5～20重量部であることが好ましい。このようなガラス材料を、母材であるZnO複合酸化物を表面に形成した誘電体材料100重量部に対して2.5～20重量部添加することで、880～1000℃の適当な温度で焼成したときに、相対密度95%以上を達成することができる。ガラス添加量が2.5重量部未満では低温焼結化しにくく、20重量部を超えると比誘電率が低下してしまう傾向にある。このようにして作製した誘電体磁器のX線回折図は、例えば図2のようになる。

#### 【0030】

本発明の誘電体磁器を得る方法についてさらに説明する。まず、酸化亜鉛とTi元素を含有する誘電体粒子からなる粉末とを所定の比率に秤量し、水、アルコール等の溶媒と共に湿式混合する。続いて、水、アルコール等を除去した後、酸素含有雰囲気（例えば空気雰囲気）下にて900～1200℃で約1～5時間程度仮焼する。このようにして得られた仮焼粉はTi元素を含有する誘電体粒子の表面にTiとZnを含有する酸化物が形成された誘電体粒子からなる粉末である。次にTiとZnを含有する酸化物が形成された誘電体粒子からなる粉末と、ZnOが45～70重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が5～13重量%、SiO<sub>2</sub>が7～40重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が8～20重量%である無鉛低融点ガラスとを所定の比率になるように秤量し、水、アルコール等の溶媒と共に湿式混合する。続いて、水、アルコール等を除去した後、目的の誘電体磁器の組成となる原料粉末を作製する。

#### 【0031】

本発明の誘電体磁器の原料粉末は焼成され、誘電体磁器のペレットとして誘電特性を測定する。詳しくは、前記原料粉末にポリビニルアルコールの如き有機バインダーを混合して均質にし、乾燥、粉碎をおこなった後、ペレット形状に加圧成形（圧力 $100\sim1000\text{Kg/cm}^2$ 程度）する。得られた成形物を空気の如き酸素含有ガス雰囲気下にて $800\sim1000^\circ\text{C}$ で焼成することにより、表面にTiとZnを含有する酸化物を形成したTi元素を含有する誘電体材料の結晶相と、ガラス相とが共存する誘電体磁器を得ることができる。

#### 【0032】

また、本発明は、Ti元素を含有する誘電体粒子の表面に $\text{ZnTiO}_3$ および／または $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ を形成した誘電体粒子に関する。Ti元素を含有する誘電体粒子としては、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系材料や、 $\text{BaTiO}_3$ や、 $\text{SrTiO}_3$ などの材料が挙げられる。このTi元素を含有する誘電体粒子からなる粉末にZnOを混合し、焼成して本発明のTi元素を含有する誘電体粒子の表面に $\text{ZnTiO}_3$ および／または $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ を形成した誘電体粒子を得ることができる。

#### 【0033】

Ti元素を含有する誘電体粒子の表面に $\text{ZnTiO}_3$ および／または $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ を形成した誘電体粒子は、ガラスと混合焼成することにより、 $880\sim1000^\circ\text{C}$ の適当な温度で焼成したときに、本発明の低温焼結誘電体磁器を得ることができ、相対密度95%以上を達成することができる。

#### 【0034】

Ti元素を含有する誘電体として、特に好ましくは、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系誘電体である。本発明の $\text{ZnTiO}_3$ および／または $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ を表面に形成した $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系誘電体材料は、酸化バリウムBaO、酸化チタン $\text{TiO}_2$ 、酸化ネオジウム $\text{Nd}_2\text{O}_3$ を所定量で混合し焼成した後、更に酸化亜鉛ZnOを混合して焼成することにより得ることができる。 $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ およびZnOの原料として、BaO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、及びZnOの他に、焼成時に酸化物となる各硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、塩化物、及び有機金属化合物等を使用してもよい。

#### 【0035】

また、本発明の低温焼結誘電体磁器は、前記のTi元素を含有する誘電体粒子の表面に $\text{ZnTiO}_3$ および／または $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ を形成した誘電体粒子間にガラスを有することを特徴とする。このような低温焼結誘電体磁器は、上記のTi元素を含有する誘電体粒子の表面に $\text{ZnTiO}_3$ および／または $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ を形成した誘電体粒子と、ガラスとを混合焼成することにより得られる。本発明の誘電体磁器は、低温焼結と優れた誘電体特性を併せ持つものである。ガラスとしては、特に限定されないが、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のガラス材料が低温焼成と高い相対密度を可能にする点で好ましい。

#### 【0036】

本発明の誘電体磁器は、上記の本発明の製造方法により得ることが出来る。即ち、好ましい実施形態として、平均粒子径を $0.5\sim$ 数 $\mu\text{m}$ 程度に調整した仮焼済みのTiを含有する誘電体粒子の表面にTiとZnを含有する酸化物を形成し、その誘電体材料にZnOが45～70重量%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5～13重量%、 $\text{SiO}_2$ が7～40重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が8～20重量%である組成の既にガラス化されている材料を、前記TiとZnを含む酸化物を表面に形成した高誘電率粒子の材料（母材）100重量部に対して2.5～20重量部添加し、 $880\sim1000^\circ\text{C}$ で焼成して得ることができ、相対密度を95%以上にすることが可能である。得られた誘電体磁器の組成は、焼成前の誘電体磁器の原料組成とほぼ同じであり、Ti元素を有する誘電体と、その誘電体粒子表面に形成したTiとZnを含む酸化物と、それらの粒子間に存在するガラス相とからなる。

#### 【0037】

本発明の誘電体磁器は、原料の誘電体粒子およびガラスを必要により適当な形状、及びサイズに成形して焼成、あるいはドクターブレード法等によるシート成形、及びシートと

電極による積層化を行なった後、焼成することにより、各種積層セラミック部品の材料として利用できる。積層セラミック部品としては、積層セラミックコンデンサ、LCフィルタ、誘電体共振器、誘電体基板などが挙げられる。

#### 【0038】

積層セラミック部品の一実施形態としては、複数の誘電体層と、該誘電体層間に形成された内部電極と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極とを備えており、前記誘電体層が前記誘電体磁器組成物を焼成して得られる誘電体磁器にて構成され、前記内部電極がCu単体若しくはAg単体、又はCu若しくはAgを主成分とする合金材料にて形成されている。本発明の積層セラミック部品は、誘電体磁器組成物を含有する誘電体層と、Cu単体若しくはAg単体、又はCu若しくはAgを主成分とする合金材料とを、同時焼成することにより得られる。

#### 【0039】

上記積層セラミック部品の一実施形態として、例えば図3に示したトリプレートタイプの共振器が挙げられる。

#### 【0040】

図3は、本発明の誘電体磁器を使用したトリプレートタイプの共振器を示す斜視図である。図3に示すように、トリプレートタイプの共振器は、複数の誘電体層と、該誘電体層間に形成された内部電極2と、該内部電極に電氣的に接続された外部電極3とを備える積層セラミック部品である。トリプレートタイプの共振器は、内部電極2を中央部に配置して複数枚の誘電体セラミックス層1を積層して得られる。内部電極2は、図3に示した第1の面Aからこれに対向する第2の面Bまで貫通するように形成されており、第1の面Aのみ開放面で、第1の面Aを除く共振器の5面には外部電極3が形成されており、第2の面Bにおいて内部電極2と外部電極3が接続されている。内部電極2の材料は、CuまたはAgあるいは、それらを主成分として構成されている。本発明の誘電体磁器組成物では低温で焼成できるため、これらの内部電極の材料が使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0041】

##### 実施例1

前もって表1に示した組成比で調整し仮焼して作製したBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料とこの誘電材料に対してZnOを5重量%添加したものをエタノールと共にボールミルにいれ、12時間湿式混合した。溶液を脱媒後、空気雰囲気下1100℃で仮焼し、表面にTiとZnを含む酸化物を形成したBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仮焼粉を得た。図1に作製した仮焼粉のX線回折図を示した。図1に示したように本発明で作製した仮焼粉はBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の他に新たにTiとZnを含む酸化物であるZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>相、ZnTiO<sub>3</sub>相が生成していることがわかる。次に表面にZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>相、ZnTiO<sub>3</sub>相を形成したBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仮焼粉（以下母材と記述する）と、母材100重量部に対してZnO 45重量%、SiO<sub>2</sub> 40重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7重量%から構成されるガラス粉末10重量部を添加したものをボールミルにいれ、24時間湿式混合した。溶液を脱媒・乾燥して低温焼結用の材料粉体を得た。その後この粉体に適量のポリビニルアルコール溶液を加えて乾燥後、直径12mm、厚み4mmのペレットに成形し、空気雰囲気下において、900℃で2時間焼成した。図2に作製した焼結体のX線回折図を示した。図2に示したように本発明の誘電体磁器の焼結体においてもBaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相の他にはTiとZnを含む酸化物であるZn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>相、ZnTiO<sub>3</sub>相のみが共存していることがわかる。

#### 【0042】

こうして得られた誘電体磁器を直径7mm、厚み3mmの大きさに加工した後、誘電共振法によって、共振周波数5～7GHzにおける無負荷Q値、比誘電率 $\epsilon_r$ 及び共振周波数の温度係数 $\tau_f$ を求めた。その結果を表1に示した。

#### 【0043】

【表 1】

	Ba-Ti-Nd-O系材料(母材)					BaTiO <sub>3</sub> 材料 (重量部)	SrTiO <sub>3</sub> 材料 (重量部)	ZnO 添加量 (重量部)	誘電体 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	誘電体 ／ガラス (重量部)	ガラス材料 (重量%)			焼成 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	誘電特性				良否 判定		
	BaO	TiO <sub>2</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\epsilon_r$	(%)	Q <sub>m</sub> (GHz)		tan $\delta$	
		比較例	実施例																	比較例	実施例
実施例1	15	69	16	8	0.3	—	—	1	1.0	100/5	45	7	40	8	950	65	93	4000	—	8	○
実施例2	10	72	18	7	1	—	—	1	1.0	100/5	45	7	40	8	950	67	95	2900	—	15	○
実施例3	14	70	16	9	0.3	—	—	0.5	1.0	100/5	70	7	11	12	950	62	97	3000	—	12	○
実施例4	14	70	16	9	0.3	—	—	5	1.0	100/5	70	7	11	12	950	60	97	4000	—	1	○
実施例5	14	70	16	9	0.3	—	—	10	1.0	100/5	70	7	11	12	950	52	97	1500	—	-9	○
実施例6	10	72	18	7	1	—	—	1	0.5	100/11	45	7	40	8	900	67	97	3000	—	17	○
実施例7	10	72	18	7	1	—	—	1	1.0	100/11	45	7	40	8	920	67	95	2900	—	15	○
実施例8	10	72	18	7	1	—	—	1	2.0	100/11	45	7	40	8	1000	65	92	2850	—	13	○
実施例9	14	70	16	9	0.3	—	—	2.5	1.0	100/3	70	7	11	12	1000	65	95	5500	—	20	○
実施例10	14	70	16	9	0.3	—	—	2.5	1.0	100/11	70	7	11	12	920	63	97	3500	—	5	○
実施例11	14	70	16	9	0.3	—	—	2.5	1.0	100/20	70	7	11	12	890	53	97	3000	—	-15	○
実施例12	—	—	—	—	—	100	—	0.5	1.0	100/8	45	7	40	8	950	1300	95	—	0.03	—	○
実施例13	—	—	—	—	—	—	100	0.5	1.0	100/8	45	7	40	8	950	227	93	1800	—	1900	○
比較例1	15	69	16	8	0.3	—	—	0	1.0	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x
比較例2	10	72	18	7	1	—	—	0	1.0	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x
比較例3	10	72	18	7	1	—	—	0	0.5	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x
比較例4	10	72	18	7	1	—	—	0	1.0	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x
比較例5	10	72	18	7	1	—	—	0	2.0	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x
比較例6	—	—	—	—	—	100	—	0	1.0	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x
比較例7	—	—	—	—	—	—	100	0	1.0	100/11	45	7	40	8	1000	焼結しない				x	x

## 【0044】

## 実施例2～11

上記実施例1と同様に表1に示した条件で作製した表面にTiとZnの酸化物を形成した母材とガラスを表1に示した配合量で混合後、実施例1と同一条件でペレット形状の焼結体を作製して、実施例1と同様な方法で種々の特性を評価した。その結果を表1に示した。

## 【0045】

## 実施例12～13

上記実施例 1 と同様な方法で、T i 元素を含有するB a T i O<sub>3</sub>、S r T i O<sub>3</sub>に表 1 に示した条件で作製した表面にZ n O 複合酸化物を形成した母材とガラスを表 1 に示した配合量で混合後、実施例 1 と同一条件でペレット形状の焼結体を作製して、実施例 1 と同様な方法で種々の特性を評価した。その結果を表 1 に示した。

【0046】

比較例 1 ～ 5

B a O－T i O<sub>2</sub>－N d<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 材料の表面にT i とZ nを含む酸化物を形成する処理を行わない以外は、実施例 1 と同様に誘電体磁器を作製した。即ち、B a O－T i O<sub>2</sub>－N d<sub>2</sub> O<sub>3</sub> の仮焼粉とガラスを表 1 に示した配合量で混合後、実施例 1 と同一条件でペレット形状の焼結体を作製して、実施例 1 と同様な方法で種々の特性を評価した。その結果を表 1 に示した。

【0047】

比較例 6 ～ 7

B a T i O<sub>3</sub> またはS r T i O<sub>3</sub> 材料の表面にT i とZ nを含む酸化物を形成する処理を行わない以外は、実施例 1 2 または 1 3 と同様に誘電体磁器を作製した。即ち、B a T i O<sub>3</sub> またはS r T i O<sub>3</sub> の仮焼粉とガラスを表 1 に示した配合量で混合後、実施例 1 と同一条件でペレット形状の焼結体を作製して、実施例 1 と同様な方法で種々の特性を評価した。その結果を表 1 に示した。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】 実施例 1 で得られた本発明にかかるT i 元素を含有する誘電体粒子の表面にT i とZ nを含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子のX線回折図である。

【図 2】 実施例 1 で得られた本発明にかかる誘電体磁器の焼結体のX線回折図である。

【図 3】 本発明に係る積層セラミック部品の一実施形態の説明図である。

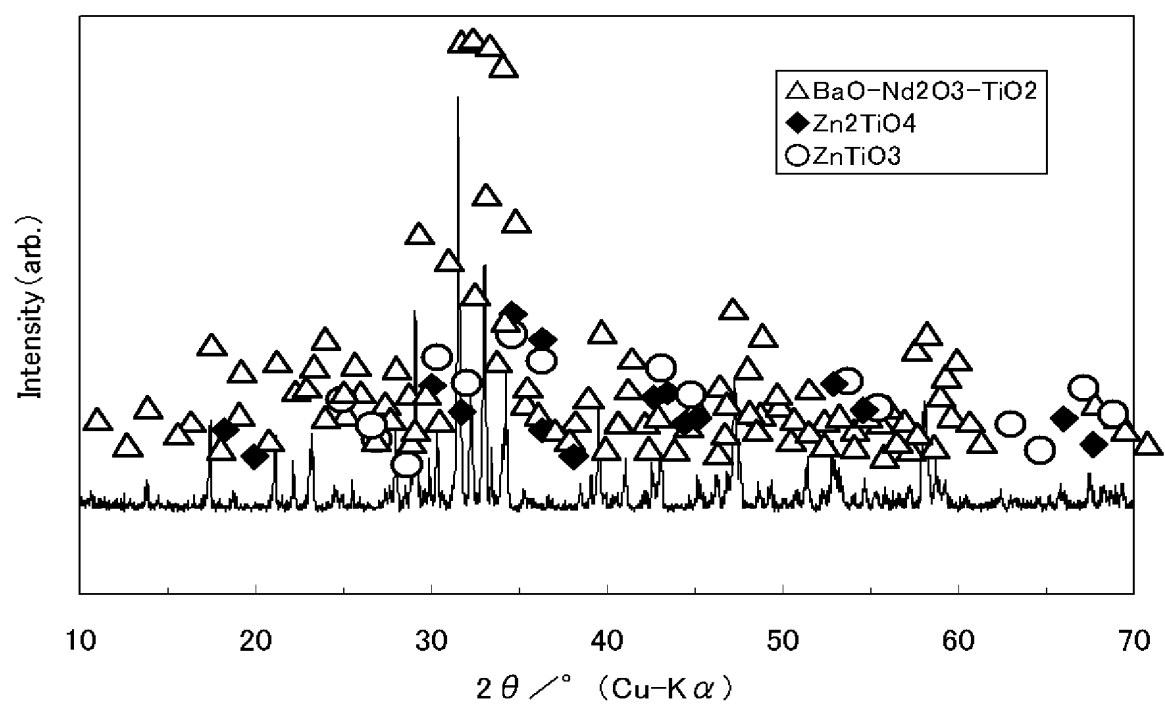
【符号の説明】

【0049】

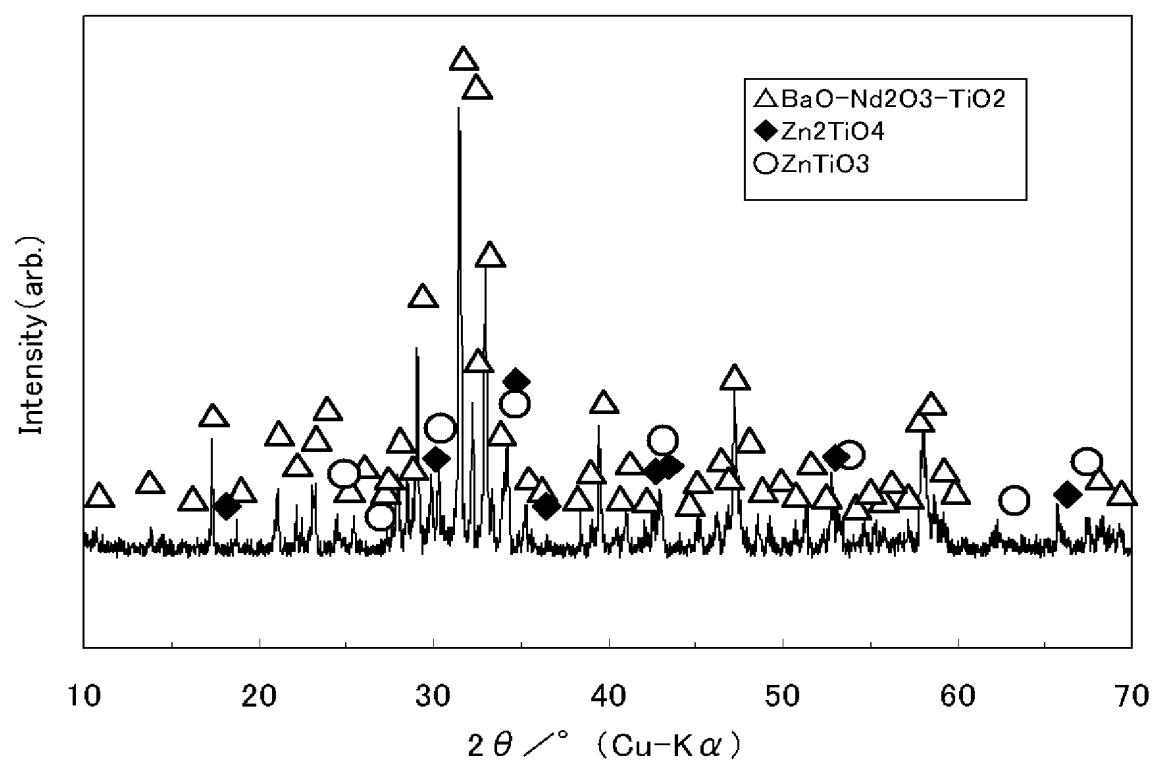
- 1 誘電体セラミック層
- 2 内部電極
- 3 外部電極

【書類名】 図面

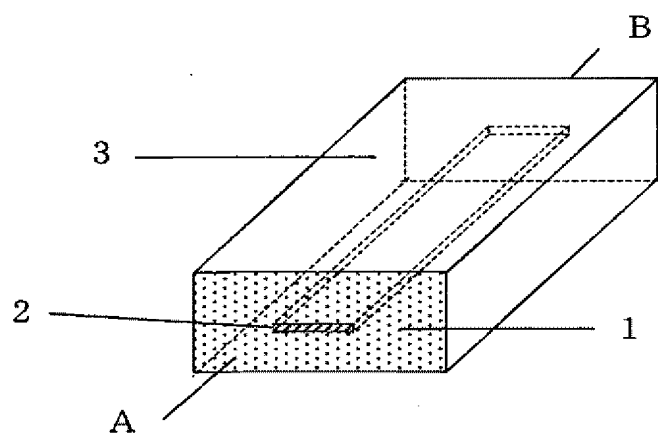
【図 1】



【図 2】



【 図 3 】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電特性が優れているにもかかわらず従来の方法では低温焼結の難しいTi元素を含有する誘電体材料を、容易に1000℃以下の低温で焼結させることのできる低温焼結誘電体磁器の製造方法を提供する。

【解決手段】 Ti元素を含有する誘電体粒子からなる粉末にZnOを混合し、焼成して、前記Ti元素を含有する誘電体粒子の表面にTiとZnとを含有する酸化物を形成する工程と、前記誘電体粒子の表面にTiとZnを含有する酸化物を表面に形成した誘電体粒子からなる粉末と、ガラスとを混合し、880～1000℃で焼成する工程を有する。

【選択図】

図 1

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 0 2 0 6

20010104

住所変更

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

宇部興産株式会社